

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-198712

(43) 公開日 平成9年(1997) 7月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 4	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 4 N
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	L
			14/34	A
G 1 1 B 7/26	5 3 1	7303-5D	G 1 1 B 7/26	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-9043

(22) 出願日 平成8年(1996) 1月23日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大野 鋭二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山田 昇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 坂上 嘉幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

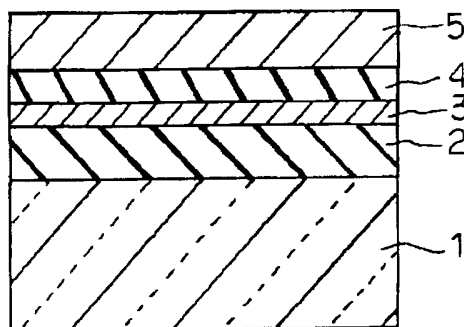
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学的情報記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】誘電体層を、ZnS と、窒素を膜中のシリコンと結合させたシリコン窒酸化物の混合物とすることにより、機械的強度が高まり、オーバーライトサイクル特性を向上させた相変化型光学的情報記録媒体を提供する。

【解決手段】基板上1に、少なくとも第1の誘電体層2と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層3と、第2の誘電体層4を積層し、少なくとも前記第1の誘電体層2と前記第2の誘電体層4のうち的一方がZnSとシリコン窒酸化物の混合物とする。この誘電体層は、ZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合物からなるターゲットから希ガスと窒素の混合ガス雰囲気ですパッタ法で成膜し、誘電体中におけるZnS量が40mol%以上95mol%以下、かつSi₃N₄とSiO₂のモル比(Si₃N₄/SiO₂)を0.05以上1以下の範囲とするのが好ましい。



1 基板

2 第1の誘電体層

3 記録層

4 第2の誘電体層

5 反射層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、少なくとも第1の誘電体層と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層と、第2の誘電体層を積層してなる光学的情報記録媒体であって、少なくとも前記第1の誘電体層と前記第2の誘電体層のうち的一方がZnSとシリコン窒酸化物の混合物からなることを特徴とする光学的情報記録媒体。

【請求項2】 前記誘電体中におけるZnS量が40mol%以上95mol%以下、かつSi₃N₄とSiO₂のモル比(Si₃N₄/SiO₂)が、0.05以上1以下の範囲である請求項1に記載の光学的情報記録媒体。

【請求項3】 基板上に、少なくとも第1の誘電体層と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層と、第2の誘電体層を積層してなる光学的情報記録媒体の製造方法であって、少なくとも前記第1の誘電体層と前記第2の誘電体層のうち的一方がZnSとシリコン窒酸化物の混合物からなり、かつ前記誘電体層をZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合物からなるターゲットを用いて、希ガスと窒素の混合ガス雰囲気中でスパッタ法で成膜することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項4】 基板上に、少なくとも第1の誘電体層と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層と、第2の誘電体層を積層してなる光学的情報記録媒体の製造方法であって、少なくとも前記第1の誘電体層と前記第2の誘電体層のうち的一方がZnSとシリコン窒酸化物の混合物からなり、かつ前記誘電体層を、ZnSと酸化シリコンSiO_x(0≤x≤1.95)の混合物からなるターゲットを用いて、希ガスと窒素の混合ガス雰囲気もしくは希ガスと窒素と酸素の混合ガス雰囲気中でスパッタ法で成膜することを特徴とする光学的情報記録媒体の製造方法。

【請求項5】 前記誘電体中におけるZnS量が40mol%以上95mol%以下、かつSi₃N₄とSiO₂のモル比(Si₃N₄/SiO₂)が、0.05以上1以下の範囲となるように成膜する請求項3または4に記載の光学的情報記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、レーザー光線等の光学的手段を用いて情報を高密度かつ高速に記録、再生および書換えを行う光学的情報記録媒体およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】レーザー光線等を利用して光ディスク上に高密度な情報の記録再生を行う技術は公知であり、現在文書ファイル、静止画ファイル、コンピュータ用外部メモリ等への応用が行われている。また書換え可能型の情報記録システムの研究開発も進められており、その一

つに相変化光ディスクがある。相変化光ディスクは記録膜がレーザー光線の照射によってアモルファスと結晶間(あるいは結晶とさらに異なる構造の結晶間)で可逆的に状態変化を起こすことを利用して信号を記録し、アモルファスと結晶の間の反射率の違いを光学的に検出して信号の再生を行う。

【0003】相変化光ディスクは古い信号を消去しながら新しい信号を記録するオーバーライトが、信号トラック上をレーザースポットが一回通過するだけでできるといふ大きなメリットがある。すなわち、レーザー光のパワーを信号に応じて記録レベルと消去レベル間で変調して照射すると、記録レベルで照射された領域は古い信号の有無に係わらず記録膜は溶融された後冷却されるためにアモルファスになり、消去レベルで照射された領域は結晶化温度以上に昇温されるために前の状態に係わらず結晶となるのである。

【0004】相変化光ディスクの構造は、記録層を誘電体層でサンドイッチして基板上に設けた3層構造と、さらにその上に反射膜を設けた4層構造が一般的である。誘電体層の役割は1)記録層のレーザー光吸収率を高める、2)アモルファス状態と結晶状態の反射率変化を大きくして再生信号振幅を大きくする、3)基板を熱的ダメージから保護する等がある。

【0005】相変化光ディスクの場合、信号記録時には記録膜を融点(例えば600℃)以上に昇温して溶融する過程があるために、誘電体層は大きな熱的ストレスを受ける。そのために内部応力が小さく、かつ熱的に安定な誘電体材料としてZnSとSiO₂の混合材料(以下ZnS-SiO₂)が開発されている(第35回応用物理学関係連合講演会予稿集28P-ZQ-3, P839(1988))。この材料は屈折率が大きいためにレーザー光の吸収率を高めたり、アモルファスと結晶の反射率変化を大きくするのに適している。

【0006】ZnS-SiO₂の混合材料の微細構造は数10オングストローム(数nm)のZnS結晶がアモルファス状態のSiO₂中に分散していることが確認されている。誘電体層は一般的にはスパッタ法で成膜されるが、スパッタ法で成膜されたZnSは多結晶であり、繰返し記録による加熱の影響で結晶粒径が変化して記録特性が変化したり、薄膜の熱破壊につながるが、SiO₂中にZnSを分散させることによってZnSの結晶成長を防ぎ、安定な誘電体材料となっていると考えられる。

【0007】また、ZnS-SiO₂をスパッタ法で成膜するとき、Arガスに加えてN₂ガスを微量添加するとさらに熱的安定性が増して、信号のオーバーライトサイクルが向上することが提案されている(特開平3-232133号公報)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来の技術は、ZnS-SiO₂をスパッタ法で成膜する場合に、

Ar+N₂雰囲気中で成膜するとオーバーライトサイクルは向上するが、N₂添加量が多すぎると記録消去特性が変化したりオーバーライトサイクル後の記録信号の熱的安定性が低下するといった現象が現れることが分かった。原因は過剰に添加されたN₂ガスは誘電体中に誘電体を構成する元素と結合することなく取り込まれるために、オーバーライトサイクルによって加熱された場合に記録膜中に移動し、記録膜の構成元素と結合して記録膜の特性を変えてしまうためと考えられる。

【0009】本発明は、前記従来の問題を解決するため、相変化型光学的情報記録媒体のオーバーライトサイクル特性が良好で、高信頼性の光学的情報記録媒体を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明の光学的情報記録媒体は、基板上に、少なくとも第1の誘電体層と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層と、第2の誘電体層を積層してなる光学的情報記録媒体であって、少なくとも前記第1の誘電体層と前記第2の誘電体層のうちの一方がZnSとシリコン窒化物の混合物からなることを特徴とする。

【0011】前記構成においては、誘電体中におけるZnS量が40mol%以上95mol%以下、かつSi₃N₄とSiO₂のモル比(Si₃N₄/SiO₂)が、0.05以上1以下の範囲であることが好ましい。

【0012】次に本発明の光学的情報記録媒体の第1番目の製造方法は、基板上に、少なくとも第1の誘電体層と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層と、第2の誘電体層を積層してなる光学的情報記録媒体の製造方法であって、少なくとも前記第1の誘電体層と前記第2の誘電体層のうちの一方がZnSとシリコン窒化物の混合物からなり、かつ前記誘電体層をZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合物からなるターゲットを用いて、希ガスと窒素の混合ガス雰囲気中でスパッタ法で成膜することを特徴とする。

【0013】次に本発明の光学的情報記録媒体の第2番目の製造方法は、基板上に、少なくとも第1の誘電体層と、レーザー光線の照射によって光学的に識別可能な状態間で可逆的变化を生じる材料からなる記録層と、第2の誘電体層を積層してなる光学的情報記録媒体の製造方法であって、少なくとも前記第1の誘電体層と前記第2の誘電体層のうちの一方がZnSとシリコン窒化物の混合物からなり、かつ前記誘電体層を、ZnSと酸化シリコンSiO_x (0≤x≤1.95)の混合物からなるターゲットを用いて、希ガスと窒素の混合ガス雰囲気もしくは希ガスと窒素と酸素の混合ガス雰囲気中でスパッタ法で成膜することを特徴とする。

【0014】前記第1～2番目の製造方法においては、

誘電体中におけるZnS量が40mol%以上95mol%以下、かつSi₃N₄とSiO₂のモル比(Si₃N₄/SiO₂)が、0.05以上1以下の範囲となるように成膜することが好ましい。

【0015】前記した本発明の構成によれば、誘電体層をZnSと、窒素を膜中のシリコンと結合させたシリコン窒化物の混合物とすることで機械的強度が高まり、オーバーライトサイクルが向上する。窒素が膜中元素と結合しているためにオーバーライトサイクルによって加熱された場合でも記録膜中に移動することなく、記録特性は変化しない。

【0016】また、本発明の第1～2番目の製造方法によれば、前記誘電体層を一つのターゲットから再現性よく安定して効率良くかつ合理的に成膜できる。

【0017】

【発明の実施の形態】相変化光ディスクは記録動作によって高温に達するために、様々な耐熱保護層が研究されてきたが、その一つの解がZnS-SiO₂膜である。ZnS-SiO₂は内部応力が小さく、かつ熱的に安定であるために、良好だと思われてきたそれまでの誘電体材料に比べてオーバーライトサイクルが大幅に改善された。さらには、ZnS-SiO₂をAr+N₂雰囲気中でスパッタして成膜すると、オーバーライトサイクルがさらに向上する。

【0018】しかしながら、ZnS-SiO₂をAr+N₂雰囲気中で成膜する場合のN₂添加量には上限があることが分かった。すなわちN₂添加量が多すぎると記録消去特性が変化したりオーバーライトサイクル後の記録信号の熱的安定性が低下するといった現象が現れた。発明者らのさらなる研究によって原因は微量に添加されたN₂ガスは誘電体を構成する元素、例えばシリコンと結合しているが、さらに過剰に添加されたN₂ガスは誘電体中に誘電体を構成する元素と結合することなく取り込まれていることが分かった。

【0019】窒素が膜中元素と結合しているか、あるいは単に膜中に取り込まれているかは、例えば昇温脱離分析法(TDS)により検証できる。TDSはサンプル片を真空中で加熱することにより放出される元素を検出するものであるが、Ar+N₂雰囲気中で成膜されたZnS-SiO₂膜の場合、N₂添加量が少ない場合は約700℃～900℃にかけてN₂の放出ピークが現れたが、N₂添加量が多くなると約300℃～500℃にかけて新たなピークが出現した。これらの2つのピークのうち、低温側のピークは膜中に元素と結合することなく取り込まれた窒素が放出されたものであり、逆に高温側のピークは膜中元素、例えばシリコンと結合した窒素が解離して放出されたものと考えられる。

【0020】そして高温側のピークのみが現れるZnS-SiO₂膜で形成した光ディスクはオーバーライト特性が優れるが、低温側のピークが大きいZnS-SiO₂膜で形成した光ディスクは逆にオーバーライト特性が低下することが分

かった。オーバーライト時には第1のピークが現れる300℃〜500℃より高温に達するために、誘電体中の窒素は記録膜中に移り、記録膜元素と結合して記録特性に影響を与えているものと考えられる。

【0021】次に誘電体中の窒素濃度を二次イオン質量分析(SIMS)およびオージェ電子分光法(AES)で分析した結果、ZnS-SiO₂膜をZnSとSiO₂の混合ターゲットからAr+N₂雰囲気中で成膜した場合、窒素濃度は全てがシリコンと結合していると仮定してSi₃N₄量で換算すると、Si₃N₄/SiO₂のモル比が0.05未満のとき、高温側ピークが支配的であるのに対して、それ以上添加した誘電体膜では高温側ピークは同じでも低温側ピークが大きくなり支配的になることが分かった。

【0022】そこで低温側ピークが出現することなく、すなわち膜中元素と結合しない窒素を含むことなく膜中元素と結合した窒素を増やすことができたなら、オーバーライト特性はさらに向上すると考え、鋭意検討した。その結果、以下のことが分かった。

(1) ZnS量は膜中に40mol%以上95mol%以下必要である。95mol%を越えると良好なオーバーライトサイクル特性が得られなかった。これはZnSの結晶を十分に分散するだけのシリコン窒酸化物が含まれていないために、記録時の昇温によってZnSの結晶成長が進み、記録特性が変化し、あるいは誘電体膜が破壊されやすくなるためと考えられる。一方40mol%未満ではサイクルにともなうノイズ増加が大きくなりサイクル特性はかえって悪化した。また、誘電体膜の屈折率が小さくなり、アモルファスと結晶の反射率変化が小さくなったり、またはスパッタ時の成膜速度が遅くなるために好ましくない。

(2) Si₃N₄のSiO₂に対するモル比率は0.05以上1以下の範囲がよい。0.05未満ではZnS-SiO₂膜に比べてサイクル特性は改善されるものの充分ではない。逆に1以上ではサイクル特性はかえって劣化する。これはSi₃N₄の添加で膜の機械的強度は強くなるものの、逆に硬くなって脆くなるためではないかと推測される。なお、従来のZnSとSiO₂の混合ターゲットのAr+N₂雰囲気での成膜では、0.05以上にしようすると膜中元素と結合しない窒素が増加するためにサイクル特性はかえって劣化する。

【0023】前記(1)(2)を同時に満たす範囲に誘電体の組成があれば良好なオーバーライトサイクルが得られる。なお、誘電体膜はZnSとシリコン窒酸化物の混合物と考えられ、またSi、O、Nの元素の結合としては、Si-O、Si-N、O-Nが混在していると考えられるが、本発明ではこれをZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合物として表わすものとする(誘電体が透明な場合はほぼこの表記方法が可能であることを確認した)。

【0024】次に膜中元素と結合した窒素を多量に含む、ZnSとシリコン窒酸化物の混合材料からなる誘電体層を簡単かつ安定して成膜する製造方法について説明す

る。一つはZnSとSiO₂とSi₃N₄からなる混合物ターゲットから希ガス(例えばアルゴン)雰囲気中でスパッタ法により成膜する方法である。この場合、希ガスにさらに微量のN₂を添加するとサイクル特性が向上する場合がみられた。これはシリコン等のダングリングボンドに窒素原子が結び付き、膜の強度が増したためと推測される。ただしこの場合も窒素添加量が多すぎるとサイクル特性は急激に低下した。これは膜中に未結合の窒素が取り込まれるためと考えられる。

【0025】さらにはZnSと酸化シリコンSiO_x(0≤x≤1.95)の混合物からなるターゲットを用いて、希ガスと窒素の混合ガス雰囲気もしくは希ガスと窒素と酸素の混合ガス雰囲気中でスパッタ法で成膜する。ターゲットの酸化シリコンは十分に酸化されていないために、反応性スパッタによって膜中には多量の膜中元素と結合した窒素が導入される。

【0026】図1に本発明による光学的情報記録媒体の構造の一例を示す。基板1上に第1の誘電体層2、記録層3、第2の誘電体層4、反射層5の順に積層してある。基板1としてはガラス、樹脂等が使用可能であるが、一般的には透明なガラス、石英、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリオレフィン樹脂等が用いられる。記録層3は相変化媒体であり、アモルファスと結晶間、あるいは結晶とさらに異なる結晶間で状態変化を起こすTe、Se、Sb、In、Ge等の合金であり、例えばGeSbTe、InSbTe、GaSb、InGaSb、GeSnTe、AgSbTe等である。反射層5はAu、Al、Ti、Ni、Cr等の単体あるいは合金で構成される。そして第1の誘電体層2および/または第2の誘電体層4がZnSとシリコン窒酸化物の混合材料で構成されるものである。

【0027】図1は反射層を有する4層構造であるが、反射層を有しない3層構造、あるいはその他の積層構造にも本発明の誘電体層は有効である。

【0028】

【実施例】以下実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

【0029】

【実施例1】基板として信号記録用トラックを予め設けた直径120mmのポリカーボネイト基板、記録層としてGeSbTeからなる3元材料、反射層としてAl合金、上下の誘電体層としてZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合材料を用いて光ディスクを作製した。なお、光ディスクの薄膜層を保護するために反射層の上に樹脂コートを施した。ここで各層の膜厚、記録層と反射層の組成をすべて同じとして、誘電体の組成比のみを変化させて、複数の光ディスクを作製し、誘電体の組成とオーバーライトサイクル特性について調べた。

【0030】各層の膜厚は第1の誘電体層が140nm、記録層が25nm、第2の誘電体層が30nm、反射層が150nmである。各層の成膜はスパッタ法で行

ったが、誘電体層はその組成比を変化させるために、ZnSとSiO₂とSi₃N₄のそれぞれのターゲットを用いてアルゴン雰囲気での同時スパッタ法で成膜した。なお、誘電体層中の各組成はSIMSおよびAESで求めた。

【0031】作製した光ディスクはレーザー波長780nm、開口数(NA)0.55の光学系を有する信号評価装置により10m/sで回転しながら5MHzと3MHzを交互にオーバーライトしながら5MHzの信号のCNR(信号対雑音比)を測定して、サイクル特性を求めた。オーバーライトサイクルにともないCNRは低下するが、初期CNRより3dB低下するオーバーライトサイクルをもってその光ディスクのサイクル寿命と定義した。

【0032】表1に誘電体の組成とサイクル寿命の関係について示す。50万回以上の良好なサイクル寿命が得られる誘電体材料の組成範囲は、ZnS量が40mol%以上95mol%以下、かつSi₃N₄/SiO₂が0.05以上1以下であることが確認できた。

【0033】

【表1】

サンプルNo.	ZnS(mol%)	Si ₃ N ₄ /SiO ₂	サイクル寿命(万回)
1	30	0.67	30
2	30	0.25	10
3	40	0.67	50
4	40	0.25	60
5	40	0.05	60
6	40	0	20
7	50	2	5
8	50	1.5	30
9	50	1	60
10	50	0.67	70
11	50	0.25	80
12	50	0.05	50
13	50	0	20
14	70	0.67	90
15	70	0.25	100
16	80	2	10
17	80	1	60
18	80	0.33	100
19	80	0.14	70
20	80	0.03	40
21	80	0	30
22	90	0.25	80
23	95	0.25	50
24	98	0.25	20

【0034】

【実施例2】ZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合材料からなるターゲットを作製して実施例1と同様の構造の光ディスクを作製した。ターゲットの組成比はZnS:70mol%、SiO₂:24mol%、Si₃N₄:6mol%(Si₃N₄/SiO₂=0.25)である。誘電体層の成膜はこのターゲットを用いてアルゴン雰囲気

成膜(光ディスクA)、およびアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気中で成膜した(光ディスクB)。光ディスクBでの窒素添加量は全圧に対して2%の分圧とした。

【0035】光ディスクA、Bを実施例1と同様の方法でサイクル寿命を測定したところ、光ディスクAでは100万回、光ディスクBでは150万回であった。すなわちZnSとSiO₂とSi₃N₄の混合材料からなる単一のターゲットから成膜しても良好なサイクル特性が得られることが分かる。また窒素添加によってサイクル特性はさらに良くなったが、これはZnSとSiO₂とSi₃N₄の他の組成比からなるターゲットでも確認された。ただしサイクル特性が改善される窒素の添加濃度は分圧で0.5%以上10%以下であった。10%以上では逆にサイクル回数は低減したが、これは膜中に未結合の窒素が取り込まれたためと考えられる。

【0036】

【実施例3】ZnSと酸化シリコンSiO_x(x=1.1)の混合物からなるターゲットを作製して実施例1と同様の構造の光ディスクを作製した。ターゲットの組成比はZnS:70mol%、SiO_x:30mol%である。誘電体層の成膜はこのターゲットを用いてアルゴンと窒素と酸素の混合雰囲気中で成膜した(光ディスクC)。窒素添加量は全圧に対して10%、酸素添加量は全圧に対して15%の分圧とした。この条件で成膜された誘電体は無色透明であり、その組成を分析したところ、ZnS:72mol%、SiO₂:23mol%、Si₃N₄:5mol%(Si₃N₄/SiO₂=0.22)であった。

【0037】光ディスクCを実施例1と同様の方法でサイクル寿命を測定したところ、140万回であり、良好なサイクル特性が得られた。SiO_xのxの値が0以上1.95以下であれば本実施例の方法による成膜が有効であり、良好なサイクル特性が得られることが分かった。xが1.95を越えるとアルゴンと窒素の混合ガス雰囲気中で成膜してもサイクル特性の改善効果は小さいものであった。

【0038】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、誘電体層をZnSと、窒素を膜中のシリコンと結合させたシリコン窒素化合物の混合物とすることで機械的強度が高まり、オーバーライトサイクルが向上する。窒素が膜中元素と結合しているためにオーバーライトサイクルによって加熱された場合でも記録膜中に移動することなく、記録特性は変化しない。その結果、とくに相変化型光学的情報記録媒体のオーバーライトサイクル特性が良好で、高信頼性の光学的情報記録媒体を提供することができる。

【0039】また、本発明の第1～2番目の製造方法によれば、前記誘電体層を一つのターゲットから再現性よく安定して効率良くかつ合理的に成膜できる。さらに、本発明による光学的情報記録媒体及びその製造方法によれば、サイクル特性が良好で高信頼性の光ディスクを、従来の製造方法と同じ装置で供給可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態の光学的情報記録媒体の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

1 基板

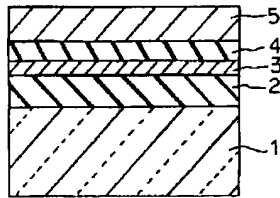
2 第1の誘電体層

3 記録層

4 第2の誘電体層

5 反射層

【図1】



1 基板

2 第1の誘電体層

3 記録層

4 第2の誘電体層

5 反射層

フロントページの続き

(72)発明者 磯村 秀己

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内